

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-289785

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/10

H05B 33/26

(21)Application number : 09-106179

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 23.04.1997

(72)Inventor : YAMAMOTO YUKIHIRO
MIYAZAKI HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 09 32387

Priority date : 17.02.1997

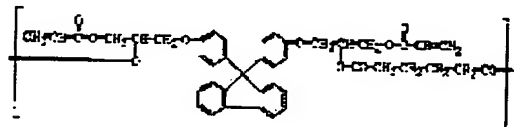
Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE THEREFOR

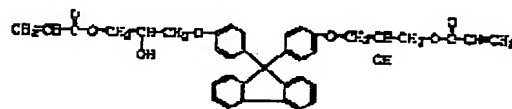
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simplify a structure and array fine luminous segments of red, green and blue by applying the constitution that a hole and/or an electron transport substance, and an organic luminous substance are doped into a matrix of a photosetting resin, as the luminous layer of an organic electroluminescent element with an anode, a luminous layer and a cathode on a transparent substrate.

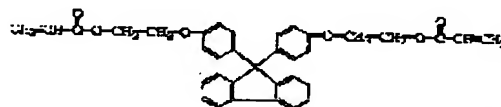
SOLUTION: A hole transport substance and/or an electron transport substance, and an organic luminous substance are doped into card polymer preferably shown by one of formulas I, II and III, a derivative or a mixture thereof and become a luminous layer. As a result, the photolithography pattern of an organic EL element is formed and a matrix thus prepared has thermal stability and a good thin film-forming characteristic, thereby reducing the appearance of pin holes at an electrode forming process. ITO or the like is used for the transparent electrode of an anode with a prescribed pattern formed, or preferably a double-structured thin film of an alloy thin film of Mg, Ag, AlLi or the like, and/or Mg and then Al is used for the back plate of a cathode.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-289785

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	
C 0 9 K 11/06		C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/26		33/26	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

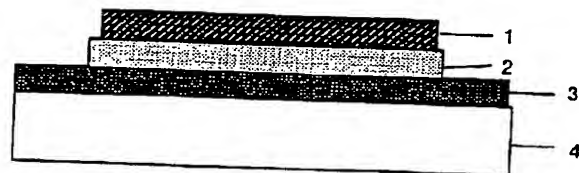
(21) 出願番号	特願平9-106179	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月23日	(72) 発明者	山本 幸弘 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
(31) 優先権主張番号	特願平9-32387	(72) 発明者	宮崎 浩 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
(32) 優先日	平9(1997)2月17日	(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、バターンニング可能な光硬化性樹脂の使用により有機EL素子を作製する。

【解決手段】 透明基板上に陽極／発光層／陰極の構造を有する有機EL素子において、発光層として、正孔輸送物質及び／又は電子輸送物質と、有機発光物質とを、マトリックスとしての現像可能な光硬化性樹脂にドーピングさせることにより、有機LED (EL) 膜のフォトリソグラフィーバターンニングが可能となり、フルカラー化に向けた微細なRGBの発光セグメントの配列が実現できる。



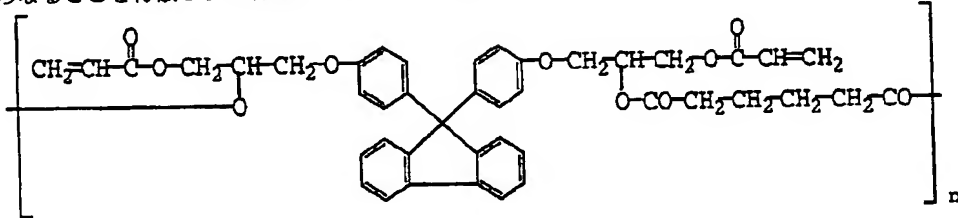
【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板状に、透明電極／発光層／背面電極の構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、
発光層が、正孔輸送物質及び／又は電子輸送物質と、有機発光物質とが光硬化性樹脂にドーピング（分子分散）された相からなることを特徴とする有機エレクトロルミ*

* ネッセンス素子。

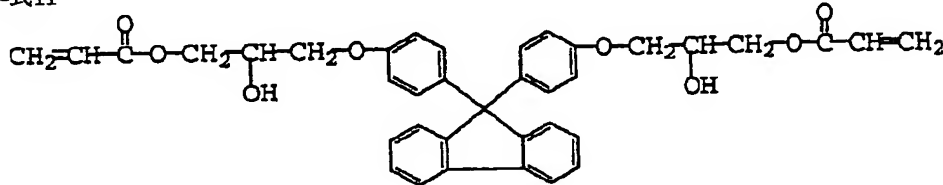
【請求項2】 透明基板状に、透明電極／発光層／背面電極の構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、
発光層が、正孔輸送物質及び／又は電子輸送物質と、有機発光物質とが化学式I

【化1】



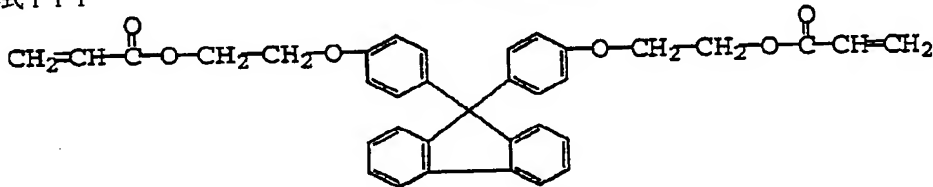
若しくは化学式II

※ ※ 【化2】



若しくは化学式III

★ ★ 【化3】



に示す化合物若しくはそれらの誘導体またはそれらの混合物にドーピング（分子分散）された相からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 所定のパターンに透明電極を形成した透明基板上に、
正孔輸送物質及び／又は電子輸送物質と有機発光物質と、前記化学式I若しくは化学式II若しくは化学式IIIに示す化合物若しくはそれらの誘導体またはそれらの混合物を溶媒にて溶解混合し、該溶液を塗布・乾燥して薄膜を形成し、所定のパターンを有するマスクを用いて露光した後、ジクロロエタン等の非硬化物溶解性の溶媒に浸漬し非硬化物を除去して発光層を形成し、
その後さらに発光層の上に、背面電極を形成し、必要により背面電極をエッチング法によりパターニングすることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項4】 上記請求項2において背面電極として、MgAg、AlLi等の合金薄膜および／またはMgについてAlの二層構造の薄膜を使用する事を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 上記請求項1及び2において、赤色発光材料としてDCM1および／またはナイルレッドを、緑

色発光材料としてクマリン6、クマリン7およびアルミニウム・オキシ錯体よりなる群から選ばれた少なくとも1種を、また、青色発光材料としてTPB（1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene）を使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、エレクトロルミネッセンス素子

（以下、EL素子と略称）は、自己発光のため視認性が高く、完全固体素子のため耐衝撃性に優れる等の特徴を有し、各種表示装置に於ける発光素子として注目されている。また、R（赤）G（緑）B（青）各色の発光が可能な薄膜面発光デバイスであることから、フルカラーフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。

【0003】 このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いる無機EL素子と、有機化合物を用いる有機EL素子があり、有機EL素子は作動電圧を大幅に低くし得るため、実用化研究が積極的に進められている。

【0004】 有機EL素子の構造は、透明基板上に陽極

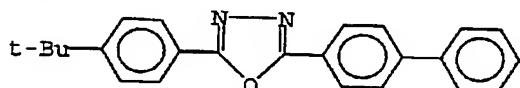
／発光層／陰極が構成された構造が基本であり、この基本構造に正孔注入層や電子注入層が適宜設けられたものがある。例えば、陽極／正孔注入層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極等の構造であり、正孔注入層は陽極より注入される正孔を発光層に伝達する機能を有し、電子注入層は陰極より注入される電子を発光層に伝達する機能を有する。正孔注入層を発光層と陽極との間に介在させることにより、より低い作動電圧で多くの正孔が発光層に注入されると共に、発光層に陰極または電子注入層より注入される電子が発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により発光層内の界面に蓄積され、発光効率が上がることを利用したものである（「アブライド・フィジックス・レターズ」第51巻、第913ページ（1987年））。

【0005】また、有機EL素子の基本構造（陽極／発光層／陰極）のものにも種々のものがある。

【0006】例えば、（1）正孔輸送物質と、電子輸送物質と、正孔と電子の再結合に応答して発光する発光物質とを混合した発光層からなる素子であり、正孔輸送物質としてポリビニルカルバゾール（PVK）を、電子輸送物質として下記化学式

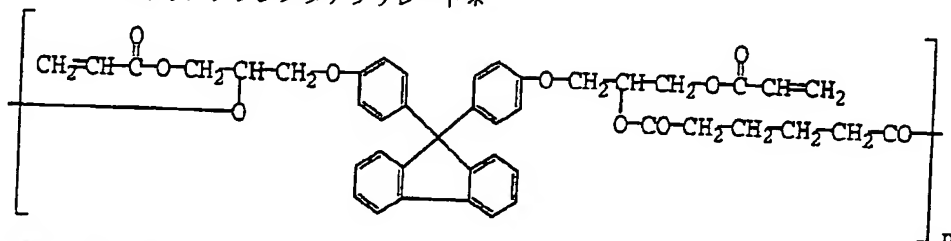
【0007】

【化4】



【0008】で表されるPBDと呼ばれるオキサジアゾール誘導体を、発光物質としてクマリン誘導体を用いて高輝度の緑色発光を実現したことが開示されている（「応用物理」第61巻、第1044ページ（1992年））。

【0009】また、（2）正孔輸送物質と、電子輸送物質と、発光物質とを、正孔も電子も輸送しないマトリックス物質にドーブした発光層からなる素子であり、正孔輸送物質としてTPDを、電子輸送物質としてアルミニウム・オキシシラン錯体を、発光物質としてクマリン誘導体を、マトリックスとしてポリメチレンメタアクリレート*



【0017】若しくは化学式II

【0018】

【化6】

*（PMMA）を用いて高輝度の緑色発光を実現したことが開示されている（「アブライド・フィジックス・レターズ」第61巻、第761ページ（1992年））。

【0010】しかし、これらの素子は、有機LED（EL）膜のフォトリソグラフィバタニングが困難であることから、フルカラー化に向けた微細なRGBの発光セグメントを配列することに困難を抱えている。また、耐熱性（耐久性）にも改善の余地を残している。

【0011】そのため、有機EL素子を用いたフルカラー化に関しては、白色発光有機ELデバイスとカラーフィルターとを用いたもの（「信学技報」第94巻、535号、1ページ（1995））や、青色有機EL素子と波長可変素子を用いたもの（「信学技報」第94巻、535号、13ページ（1995年））が提案されている。

【0012】しかし、フィルター又は波長変換素子を用いるため、システムが複雑となること及び発光利用効率（発光素子の発光をパネル輝度として利用する割合）が劣る等の問題を抱えている。

【0013】微小共振器構造によるもの（「アブライド・フィジックス・レターズ」第63巻、第594ページ（1993年））も提案されているが、微小共振器を作製するプロセスのコストが上乗せされることと、見る角度により色がずれるという問題を抱えている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、これまでの有機エレクトロルミネッセンス素子製造において、有機LED（EL）膜のフォトリソグラフィバタニングが困難であることから、フルカラー化に向けた微細なRGBの発光セグメントを配列することに困難を抱えていた。

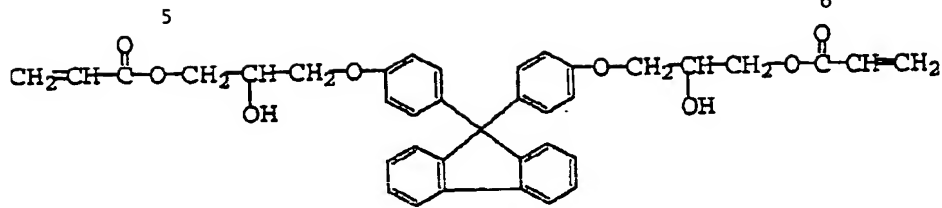
【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは種々検討の結果、ある種のカルドポリマー、即ち、化学式I

【0016】

【化5】

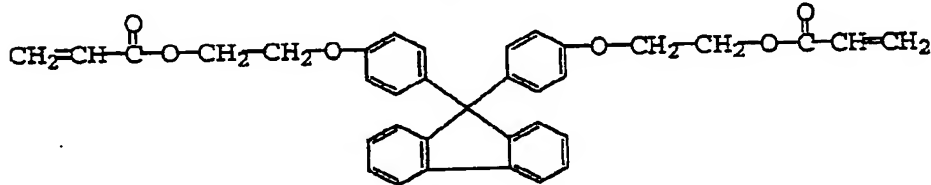
(4)



【0019】若しくは化学式III
【0020】

*【化7】

*



【0021】で示した化合物若しくはそれらの誘導体またはそれらの混合物が、正孔輸送物質、電子輸送物質、及び有機発光物質のドーピング（分子分散）が可能で、かつフォトリソグラフィパターンニングが可能な物質であることを発見した。

【0022】これを利用し、透明基板上に陽極／発光層／陰極の構造を有する有機EL素子において、発光層として、正孔輸送物質及び／又は電子輸送物質と、有機発光物質とを、マトリックスとしての上記化学式I若しくは化学式II若しくは化学式IIIで示した化合物若しくはそれらの誘導体またはそれらの混合物にドーピングさせることにより、有機LED（EL）膜のフォトリソグラフィパターンニングが可能となり、フルカラー化に向けた微細なRGBの発光セグメントの配列が実現できることを見つけた。また、このマトリックスは、熱的に安定なものであり、かつ薄膜性に優れ均一で緻密な膜が形成でき、電極形成時にピンホールが発生しにくいことから、耐熱性（長寿命化）も期待できる。

【0023】また、耐久性を良くすることを目的として、水分や酸素を遮断するために樹脂で封止したり、二酸化ゲルマニウムの薄膜を蒸着するという事もできる。

【0024】すなわち、上記課題解決手段たる本発明は、（1）透明基板状に、透明電極／発光層／背面電極の構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、正孔輸送物質及び／又は電子輸送物質と、有機発光物質とが光硬化性樹脂にドーピング（分子分散）された相からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子により達成される。

【0025】また、本発明は、（2）透明基板状に、透明電極／発光層／背面電極の構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、正孔輸送物質及び／又は電子輸送物質と、有機発光物質とが上記化学式I若しくは化学式II若しくは化学式IIIに示す化合物若しくはそれらの誘導体またはそれらの混合物にドーピング（分子分散）された相からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子によっても達成さ

れる。

【0026】さらに、本発明は、（3）所定のパターンに透明電極を形成した透明基板上に、正孔輸送物質及び／又は電子輸送物質と有機発光物質と、前記化学式I若しくは化学式II若しくは化学式IIIに示す化合物若しくはそれらの誘導体またはそれらの混合物を溶媒にて溶解混合し、該溶液を塗布・乾燥して薄膜を形成し、所定のパターンを有するマスクを用いて露光した後、ジクロロエタン等の非硬化物溶解性の溶媒に浸漬し非硬化物を除去して発光層を形成し、その後さらに発光層の上に、背面電極を形成し、必要により背面電極をエッチング法によりパターンニングすることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法によっても達成される。

【0027】さらにまた、本発明は、（4）上記（2）に記載の課題解決手段において背面電極として、MgAg、AlLi等の合金薄膜および／またはMgについてAlの二層構造の薄膜を使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子によっても達成される。

【0028】なお、本発明は、（5）上記（1）及び（2）に記載の課題解決手段において、有機発光物質として、赤色発光材料としてDCM1および／またはニールレッドを、緑色発光材料としてクマリン6、クマリン7およびアルミニウム・オキシ錯体よりなる群から選ばれた少なくとも1種を、また、青色発光材料としてTPB（1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン）を使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子によっても達成される。

【0029】

【発明の実施の形態】次に本発明に付いて詳細に述べる。

【0030】透明基板としては、ガラス又は透明樹脂（例えば、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート）の基板が使用可能である。

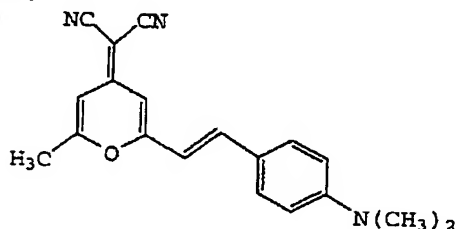
【0031】基板側の電極としては、透明電極にする必

7
要があり、例えば、Indium Tin Oxide (ITO) が使用できる。

【0032】発光層としては、正孔輸送物質及び／又は電子輸送物質と、有機発光物質とを、マトリックスとしての上記化学式I若しくは化学式II若しくは化学式IIIに示す化合物若しくはそれらの誘導体またはそれらの混合物にドーピングさせた層である。正孔輸送物質、電子輸送物質及び有機発光物質は、マトリックスに分子分散して安定なものであれば種類は問わない。具体的には、正孔輸送物質としてはトリフェニルジアミン誘導体 (TPD)、PVK等が、電子輸送物質としてはアルミニウム・オキシニ錯体 (Alq)、オキサジアゾール誘導体等が、有機発光物質としては、R (赤) 用に下記化学式

【0033】

【化8】



【0034】で表されるDCM1、フェノキサゾン、ナイルレッド等が、G (緑) 用にクマリン6、クマリン7等が、B (青) 用にオキサジアゾール誘導体、テトラフェニルシクロペンタジエン、テトラフェニルブタジエン、Zn (oxz) ; o x z = オキサゾール、等の化合物が使用できる。有機発光物質の添加量は、発光物質により大きく異なるが、概ね全固形分量の内0.0001重量%から60重量%の間である。一般に好ましくは1重量%前後である。

【0035】背面電極としては、MgAg、AlLi等の合金薄膜、MgついてAlの二層構造の薄膜、Al等の薄膜などが使用できる。

【0036】上記の有機EL素子は、基本的に次の工程で製作できる。

【0037】(1) 先ず、透明基板上に所定のピッチで筋状にITOの透明電極を形成する。ピッチは使用するパネルのサイズにより、決められる。例えば、20インチであれば、200μm程度となる。

【0038】(2) 次に、上記化学式I若しくは化学式II若しくは化学式IIIに示す化合物若しくはそれらの誘導体またはそれらの混合物を用意する。これと、有機発光物質、正孔輸送物質及び電子輸送物質とを溶媒に溶解混合し、発光層作製溶液を作成する。溶媒としては、クロロホルム、ジクロロエタン、n-メチルプロパン、N-メチルピロリドン等が使用できる。

【0039】該溶液を用い、ITO等の透明電極が形成された基板に塗布乾燥し、発光層を成膜する。製膜法

は、スピンコート法、ディップ法等種々の製膜法が適用可能である。

【0040】(3) 次に、該発光層が形成された基板を、所定のパターンマスクを用いて露光感光した後、クロロホルム、ジクロロエタン、n-メチルプロパン等 (非硬化物溶解性溶媒) で現像する。露光用の光としては、365nmが適しているが、より短波長でも良い。

【0041】(4) 最後に、背面電極を所定のパターンに形成する。例えば、単純マトリックスであれば、ITO透明電極とクロスするように形成する。背面電極は、一般的に蒸着法を用いるが、これに限定する必要はない。形成された電極膜は、エッジングにより所定のパターンに配置され素子が作成される。パターンニング精度は±5μm程度である。図1及び図2に有機EL素子 (パネル) の基本構造の断面概略図および斜視図を示す。

【0042】(5) 耐久性、取り扱い性を考慮し、樹脂、二酸化ゲルマニウム等で適宜封止する。

【0043】

【実施例】以下に、具体的な簡単な例により説明する。

20 【0044】実施例1

1, 2-ジクロロエタン; 320gに、上記化学式Iに示す化合物; 2gと、イルガキュア907 (チバガイギー社製ラジカル重合開始剤; 添加しなくても良い。); 0.1gと、TPD; 0.9g、Alq (アルミニウム・オキシニ錯体); 1.2gとを加え、混合攪拌して溶解した。

【0045】次にITOの透明電極が形成されたガラス基板を洗浄し、上記溶液をスピンコート法にて全面塗布し、80℃にて30秒乾燥し、1000Åの膜を製膜した。次に、該塗布基板の中央部に直径10mmの円盤状マスクをセットし、200~1000mjの紫外線露光を行った後、該塗布基板を1, 2-ジクロロエタンに浸漬し、中央部のみに発光層を形成した。

【0046】次に、中央部のみ発光層と同様の直径5mmの円盤状マスクをセットし蒸着法により背面電極としてMg100ÅについてAlを1000Å形成し、中央部に直径5mmの円盤状電極が形成された有機EL素子を完成させた。

【0047】中央部に形成された円盤状の電極及び発光層の寸法精度は5μm以下であった。

【0048】また、作成された素子は、DC15Vを加したところ明瞭な緑色の発光が認められた。

【0049】実施例2

発光層用溶液として、さらにクマリン6を0.16g加える条件以外は、実施例1と同様な条件で素子作成を行った。

【0050】実施例1と同等の寸法精度の素子が得られ、やや明るい緑色発光を呈し、他の発光特性は同様な結果が得られた。

50 【0051】実施例3

発光層用溶液として発光剤としてクマリン6のかわりにDCM1とした条件以外は、実施例2と同様な条件で素子作成を行った。

【0052】実施例1と同等の寸法精度の素子が得られ、赤色でその他の発光特性も同様な結果が得られた。

【0053】実施例4

発光層用溶液として発光剤としてのクマリン6のかわりにテトラフェニルブタジエンとした条件以外は、実施例2と同様な条件で素子作成を行った。

【0054】実施例1と同等の寸法精度の素子が得られ、青色で発光特性も同様な結果が得られた。

【0055】

【発明の効果】以上述べた如く、発光層のマトリックス*

*物質として上記化学式I若しくは化学式II若しくは化学式IIIに示す化合物若しくはそれらの誘導体またはそれらの混合物を用いることにより、シンプルな構造を有し、かつ微細なRGBの発光セグメント配列を可能とする有機EL素子が実現できた。

【図面の簡単な説明】

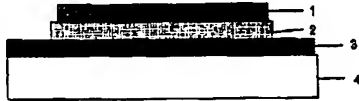
【図1】 本発明の有機EL素子（パネル）の基本構造を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の有機EL素子（パネル）の基本構造を示す概略斜視図である。

【符号の説明】

1…背面電極、
2…発光層、
3…透明電極（ITO）、
4…ガラス基板。

【図1】



【図2】

